

**Process for separating dust and organic compounds from flue gases.****Publication number:** EP0470659**Publication date:** 1992-02-12**Inventor:** WEBER EKKEHARD PROF DR (DE)**Applicant:** METALLGESELLSCHAFT AG (DE)**Classification:**

**- international:** B01D39/14; B01D39/20; B01D53/86; B01J23/86;  
B01J35/06; F23J15/00; B01D39/14; A62D3/00;  
B01D39/20; B01D53/86; B01J23/76; B01J35/00;  
F23J15/00; (IPC1-7): A62D3/00; B01D53/36

**- European:** B01D53/86L2

**Application number:** EP19910201914 19910722**Priority number(s):** DE19904024804 19900804**Also published as:**

JP5154345 (A)  
DE4024804 (A1)  
EP0470659 (B1)

**Cited documents:**

US4053557  
DE3443722  
DE3615027  
DE3623492

**Report a data error here****Abstract of EP0470659**

A process for removing dust and organic compounds, in particular dioxins, from oxygen-containing flue gases, in particular incinerator flue gases, is described, in which the oxygen-containing flue gas is passed at 150 to 600 DEG C and a flow velocity of 0.5 to 10 cm/sec through at least one filter element having catalytic action, which has a thickness of 2 to 40 mm and is composed of a ceramic support material and the catalytically active substances, the support material being composed of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and an inorganic binder and also has a fibrous or granular structure and where the substances having catalytic action used are oxides or salts of the elements having atomic numbers 23 to 30 and also tungsten and molybdenum in an amount of 0.2 to 25% by weight, relative to the ceramic support material.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**13.04.94 Patentblatt 94/15**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **B01D 53/36, A62D 3/00**

②① Anmeldenummer : **91201914.8**

②② Anmeldetag : **22.07.91**

⑤④ Verfahren zur Abtrennung von Staub und organischen Verbindungen aus Abgasen.

③① Priorität : **04.08.90 DE 4024804**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**12.02.92 Patentblatt 92/07**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**13.04.94 Patentblatt 94/15**

⑤④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE DE FR GB IT NL**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 3 443 722**  
**DE-A- 3 615 027**  
**DE-A- 3 623 492**  
**US-A- 4 053 557**

⑦③ Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT**  
**Aktiengesellschaft**  
**Postfach 10 15 01, Reuterweg 14**  
**D-60015 Frankfurt (DE)**

⑦② Erfinder : **Weber, Ekkehard, Prof. Dr.**  
**Amselweg 6**  
**W-4300 Essen 17 (DE)**

EP 0 470 659 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abtrennung von Staub und organischen Verbindungen, insbesondere von Dioxinen, aus sauerstoffhaltigen Abgasen, insbesondere aus Verbrennungsabgasen.

In Müllverbrennungsanlagen und Kraftwerken entstehen bei der Verbrennung von Abfällen sowie festen und flüssigen Brennstoffen Abgase, die durch Staub und durch geringe Mengen organischer Verbindungen verunreinigt sind. Bei den organischen Verbindungen handelt es sich insbesondere um hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Dioxine, die mit dem Staub sowie mit dem Abgas aus den Verbrennungsanlagen ausgetragen werden. Mit dem Sammelbegriff "hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe" werden die mehrkernigen Aromaten bezeichnet, die auch eine oder mehrere OH-Gruppen aufweisen können. Mit dem Sammelbegriff "Dioxine" werden die polyhalogenierten Dibenzop-Dioxine und die polyhalogenierten Dibenzofurane bezeichnet. Zu den Dioxinen gehören insgesamt 210 Isomere, von denen einige außerordentlich giftig sind. Die hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls gesundheitsschädlich, da sie als krebserregende Substanzen gelten. Wegen der Giftigkeit der hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Dioxine ist es erforderlich, diese Verbindungen aus dem Abgas zu entfernen. Bei vielen Fabrikationsprozessen entstehen ferner Abgase, die neben Staub auch organische Verbindungen, wie z.B. Formaldehyd, Benzol oder Phenol, enthalten. Auch diese organischen Verbindungen müssen aus den Abgasen entfernt werden, da sie Umweltgifte darstellen und die menschliche Gesundheit erheblich beeinträchtigen. Sowohl die hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, als auch die Dioxine, als auch die niedermolekularen organischen Verbindungen liegen in den Abgasen, die in der Regel eine Temperatur von 150 bis 600°C aufweisen, gasförmig oder in sublimierter Form vor, während der Staub in Form von feinen Feststoffpartikeln im Abgas suspendiert ist.

Es ist bekannt, daß der Staub durch Filtration und die organischen Verbindungen durch nachgeschaltete Verbrennung oder durch nachgeschaltete Adsorption aus den Abgasen abgetrennt werden können, wobei die Verbrennung auch in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden kann. Da in den Abgasen immer mehr oder weniger Sauerstoff enthalten ist, wird für die Verbrennungsreaktion zumeist keine zusätzliche Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr benötigt. Für die katalytischen Verbrennungsprozesse werden vor allem Edelmetallkatalysatoren verwendet, die als aktive, katalytisch wirkende Substanz vorzugsweise Platin enthalten, das auf einen wabenartigen Träger aus einem keramischen Material aufgebracht ist. Die

katalytische Verbrennung der in den Abgasen in sehr geringer Menge enthaltenen organischen Verbindungen erfolgt etwa zwischen 250 und 400°C. Die nicht katalytische Verbrennung erfolgt hingegen bei 700 bis 1000°C, was insbesondere bei Kleinanlagen zu hohen zusätzlichen Aufwendungen für Energie, Verbrennungseinrichtungen und Energierückgewinnung führt. Ein weiterer Nachteil der nicht katalytischen Verbrennung besteht darin, daß organische Schadstoffe nicht vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden, wenn die Temperatur nicht ausreichend hoch und die Verweilzeiten der Gase im Verbrennungsraum nicht genügend lang sind. Das Maximum der Kohlenmonoxiderzeugung bei derartigen Verbrennungsprozessen liegt beispielsweise zwischen 450 und 750°C. Die katalytischen Verbrennungsprozesse haben den Nachteil, daß die Edelmetall-Katalysatoren durch Vergiftung inaktiviert werden und daß es auf den Katalysatoren durch Staub oder Rußteilchen zu dauerhaften Ablagerungen kommt. Deshalb ist es heute üblich, vor der katalytischen Verbrennung der in den Abgasen enthaltenen organischen Verbindungen den Staub abzutrennen, was insbesondere durch Gewebefilter möglich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur gleichzeitigen Abscheidung von Staub und von gasförmigen organischen Verbindungen aus Abgasen bereitzustellen, das geringe Reststaubgehalte im Reingas gewährleistet, das die organischen Verbindungen auch im Langzeitbetrieb zuverlässig aus den Abgasen abtrennt, das mit einem tolerierbaren Druckverlust arbeitet und dessen Prozeßapparaturen eine lange Lebensdauer haben.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das sauerstoffhaltige Abgas bei 150 bis 600°C und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 bis 10 cm/sec. durch mindestens ein katalytisch wirkendes Filterelement geleitet wird, welches eine Dicke von 2 bis 40 mm hat sowie aus einem keramischen Trägermaterial und den katalytisch wirksamen Substanzen besteht, wobei das Trägermaterial aus  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  und einem anorganischen Bindemittel zusammengesetzt ist sowie eine Faser- oder Granalienstruktur aufweist und wobei als katalytisch wirkende Substanzen mindestens ein Oxid oder mindestens ein Salz der Elemente mit den Ordnungszahlen 23 bis 30 sowie des Wolframs und Molybdäns in einer Menge von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das keramische Trägermaterial, verwendet werden.

Es hat sich in überraschender Weise gezeigt, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigten Abgase einen Reststaubgehalt von < 10 mg/Nm<sup>3</sup> aufweisen und daß organische Verbindungen im gereinigten Abgas in so geringer Menge vorliegen, daß die vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Höchstwerte weit unterschritten werden; in vielen Fällen sind die im Abgas enthaltenen organischen Verbindungen nach der Durchführung des erfin-

dungsgemäßen Verfahrens nicht mehr nachweisbar. Es hat sich vor allem gezeigt, daß durch die gleichzeitige Entstaubung und katalytische Oxidation der organischen Verbindungen keine Störungen des Reinigungsprozesses verursacht werden, denn es wurden weder Vergiftungen des Katalysators noch Beeinträchtigungen des katalytischen Verbrennungsprozesses durch den am katalytisch wirkenden Filterelement abgeschiedenen Staub beobachtet. Obwohl aus der DE-A-3 634 360 ein Verfahren zur gleichzeitigen Entstaubung sowie zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden, die in Gasen enthalten sind, bekannt ist, bei dem die staub- und stickoxidhaltigen Gase mit dem Reduktionsmittel gemischt und die Mischung bei 150 bis 600°C und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 bis 5 cm/sec. durch mindestens ein katalytisch wirkendes Filterelement geleitet wird, welches eine Dicke von 2 bis 20 mm hat sowie aus einem keramischen Trägermaterial und den katalytisch wirksamen Substanzen besteht, und bei dem das keramische Trägermaterial aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und/oder  $\text{SiC}$  sowie aus einem anorganischen Bindemittel zusammengesetzt ist und eine Faser- oder Granalienstruktur aufweist und bei dem als katalytisch wirkende Substanzen Oxide und Salze der Elemente mit den Ordnungszahlen 23 bis 30 sowie des Wolframs und Molybdäns in einer Menge von 0,4 bis 25 Gew.%, bezogen auf das keramische Trägermaterial, verwendet werden, war es für den Fachmann überraschend, daß das an sich bekannte Filterelement auch zur gleichzeitigen Entstaubung und oxidativen Entfernung organischer Verbindungen erfolgreich eingesetzt werden kann.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn das keramische Trägermaterial aus 30 bis 70 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 bis 50 Gew.%  $\text{SiO}_2$  und 1 bis 10 Gew.% anorganischem Bindemittel besteht. Als anorganisches Bindemittel werden Alkalisilikate, Erdalkalisilikate, Alkaliphosphate oder Erdalkaliphosphate verwendet. Ein derartig zusammengesetztes keramisches Trägermaterial hat sehr gute mechanische Eigenschaften, die dafür verantwortlich sind, daß das Filterelement eine hohe Lebensdauer besitzt.

Das Filterelement besteht nach der Erfindung entweder aus Filzen oder Vliesen, die aus Fasern des keramischen Trägermaterials durch Verdichtung hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind oder aus porösen Sinterkörpern, die aus Granalien des keramischen Trägermaterials durch Sintern hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind. Die Filze, Vliese und keramischen Sinterkörper besitzen aufgrund der Faser- bzw. Granalienstruktur gasdurchlässige Poren, welche die für eine hohe katalytische Effektivität erforderlichen spezifischen Oberflächengrößen sowie die nötigen Gasverweilzeiten ermöglichen. Im Gegensatz zu den Geweben handelt es sich bei den Filzen und Vliesen um Filterelemente

mit langen und sehr kleinen Gasdurchführungskanälen, so daß ein inniger Kontakt zwischen den gasförmigen organischen Verbindungen, dem Sauerstoff und den katalytisch wirkenden Zentren gegeben ist. Aufgrund der hohen Porosität dieser Materialien können sie bei vergleichsweise kleinen Druckverlusten sowohl zur Abtrennung von Staub wie auch zur katalytischen Oxidation vorteilhaft verwendet werden. Die Filze, Vliese und keramischen Sinterkörper können gegenüber Gewebefiltern bei hohen Temperaturen bis 700°C eingesetzt werden, und sie haben gegenüber den Gewebefiltern eine erheblich verbesserte Entstaubungsleistung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders vorteilhaft durchgeführt werden, wenn das aus Filzen oder Vliesen bestehende Filterelement die Form eines Schlauches, einer Tasche oder einer Platte hat oder wenn das aus porösen Sinterkörpern bestehende Filterelement die Form einer Filterkerze hat.

Das Dotieren des keramischen Trägermaterials mit den katalytisch wirkenden Substanzen erfolgt in bekannter Weise dadurch, daß diese Substanzen vor, während oder nach der Herstellung der Filze, Vliese oder Sinterkörper auf das keramische Trägermaterial aufgebracht werden. Dies kann beispielsweise durch Tränken der Filterelemente mit Salzlösungen und anschließendes Erhitzen der mit den Salzen dotierten Filterelemente erfolgen. Das Abgas sollte 1 bis 25 Gew.% Sauerstoff enthalten, damit die Oxidationsreaktion mit genügend hoher Geschwindigkeit abläuft.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Als Filterelement wurde ein Schlauchfilter benutzt, dessen keramisches Trägermaterial aus zu einem Filz verdichteten Fasern bestand. Das keramische Trägermaterial hatte folgende Zusammensetzung: 46 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 45 Gew.%  $\text{SiO}_2$ , Rest anorganisches Bindemittel. Das Filterelement enthielt 10 g  $\text{Fe}^{3+}$ , 20 g  $\text{V}^{5+}$  und 10 g  $\text{Cr}^{3+}$ /kg keramisches Trägermaterial, wobei die katalytisch wirksamen Substanzen in Form ihrer Oxide vorlagen. Der Filz des Filterelements, das zur Durchführung des Verfahrens verwendet wurde, hatte eine Dicke von 20 mm. Das Verfahren wurde bei einer Temperatur von 300 bis 400°C sowie einer Anströmgeschwindigkeit von 7,5 cm/sec. durchgeführt und erbrachte während einer Betriebszeit von 1500 Stunden eine konstante Leistung. Bei dem aus einem Filz bestehenden Schlauchfilter wurde eine sehr gute Entstaubungsleistung beobachtet, und es kam auch bei einem Langzeitbetrieb nicht zu Verstopfungen des Filterelements. Die katalytische Wirksamkeit des Filterelements blieb in vollem Umfang während der Langzeiterprobung erhalten.

Bei einer mittleren Korngröße des Staubs von ca. 5  $\mu\text{m}$  und einem Staubgehalt des Abgases von 10 g/Nm<sup>3</sup> wurde im Dauerbetrieb ein durchschnittlicher

Reststaubgehalt im gereinigten Abgas von 1 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht. Die im Abgas enthaltenen organischen Verbindungen Formaldehyd und Phenol, die in einer Menge von je 100 mg/Nm<sup>3</sup> vorlagen, konnten im Reingas nicht mehr nachgewiesen werden. Das unreinigte Abgas hatte einen Sauerstoffgehalt von ca. 14 %.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde auch zur Reinigung eines Abgases einer Müllverbrennungsanlage während 500 Stunden eingesetzt. Dabei zeigte sich, daß der Staubgehalt des Reingases auf < 1 mg/Nm<sup>3</sup> gehalten werden konnte und daß im Reingas die Summe der TCDD-Äquivalente nach BGA während der Betriebszeit immer unterhalb 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> lag. Das Abgas hatte einen Sauerstoffgehalt von ca. 9 %.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Staub und organischen Verbindungen, insbesondere von Dioxinen, aus sauerstoffhaltigen Abgasen, insbesondere aus Verbrennungsabgasen, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige Abgas bei 150 bis 600°C und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,5 bis 10 cm/sec. durch mindestens ein katalytisch wirkendes Filterelement geleitet wird, welches eine Dicke von 2 bis 40 mm hat sowie aus einem keramischen Trägermaterial und den katalytisch wirksamen Substanzen zusammengesetzt ist, wobei das Trägermaterial aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> und einem anorganischen Bindemittel besteht sowie eine Faser- oder Granalienstruktur aufweist und wobei als katalytisch wirkende Substanzen mindestens ein Oxid oder mindestens ein Salz der Elemente mit den Ordnungszahlen 23 bis 30 sowie des Wolframs und Molybdäns in einer Menge von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das keramische Trägermaterial, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Trägermaterial aus 30 bis 70 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15 bis 50 Gew.% SiO<sub>2</sub> und 1 bis 10 Gew.% anorganischem Bindemittel besteht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Filterelement aus Filzen oder Vliesen besteht, die aus Fasern des keramischen Trägermaterials durch Verdichtung hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Filterelement aus porösen Sinterkörpern besteht, die aus Granalien des

keramischen Trägermaterials durch Sintern hergestellt und mit den katalytisch wirkenden Substanzen dotiert worden sind.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Filterelement die Form eines Schlauches, einer Tasche oder einer Platte hat.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Filterelement die Form einer Filterkerze hat.

#### Claims

1. A method for separating off dust and organic compounds, in particular dioxins, from oxygen-containing waste gases, in particular from combustion waste gases, characterised in that the oxygen-containing waste gas is passed at 150 to 600°C and at a rate of advance of 0.5 to 10 cm/sec through at least one catalytically active filter element which has a thickness of 2 to 40 mm and is composed of a ceramic support material and the catalytically active substances, the support material consisting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and an inorganic binder and having a fibrous or granular structure, and with at least one oxide or at least one salt of the elements having the atomic numbers 23 to 30 and of tungsten and molybdenum in a quantity of 0.2 to 25% by weight, relative to the ceramic support material, being used as catalytically acting substances.
2. A method according to Claim 1, characterised in that the ceramic support material consists of 30 to 70% by weight Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15 to 50% by weight SiO<sub>2</sub> and 1 to 10% by weight inorganic binder.
3. A method according to Claims 1 to 2, characterised in that the filter element consists of felts or non-woven materials which have been produced from fibres of the ceramic support material by compaction and have been doped with the catalytically active substances.
4. A method according to Claims 1 to 2, characterised in that the filter element consists of porous sintered compacts which have been produced from granules of the ceramic support material by sintering and have been doped with the catalytically active substances.
5. A method according to Claim 3, characterised in that the filter element is in the form of a tube, a pocket or a plate.
6. A method according to Claim 4, characterised in

that the filter element is in the form of a filter cartridge.

## Revendications

1. Procédé de séparation de poussières et de composés organiques, notamment de dioxines, de gaz de rejet contenant de l'oxygène, notamment de gaz de rejet de combustion, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer le gaz de rejet contenant de l'oxygène entre 150 et 600°C et à une vitesse d'affluence de 0,5 à 10 cm/seconde dans au moins un élément filtrant à action catalytique, qui a une épaisseur de 2 à 40 mm et qui est composé d'une matière support céramique et de substances efficaces catalytiquement, la matière support étant en  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  et en un liant minéral et présentant une structure de fibres ou de granules, au moins un oxyde ou au moins un sel des éléments ayant les numéros atomiques de 23 à 30, ainsi que du tungstène et du molybdène, étant utilisé en une quantité représentant de 0,2 à 25% du poids de matière support céramique, comme substances à action catalytique.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière support céramique est constituée de 30 à 70% en poids d' $Al_2O_3$ , de 15 à 50% en poids de  $SiO_2$  et de 1 à 10% en poids de liant minéral.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'élément filtrant est constitué de feutres ou de non tissés, qui ont été fabriqués en fibres de la matière support céramique par compression et qui ont été dopés par des substances à action catalytique.
4. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'élément filtrant est en pièces frittées poreuses, qui ont été fabriquées à partir de grains de la matière support céramique par frittage et qui ont été dopés par les substances à action catalytique.
5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'élément filtrant a la forme d'un tube, d'une poche ou d'une plaque.
6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'élément filtrant a la forme d'une bougie de filtre.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

European Patent Application No. 0 470 659 A1  
[Excluding claims]

---

Job No.: 549-109979

Ref.: 440660

Translated from German by the McElroy Translation Company

800-531-9977

[customerservice@mcelroytranslation.com](mailto:customerservice@mcelroytranslation.com)

EUROPEAN PATENT OFFICE  
EUROPEAN PATENT NO. 0 470 659 A1

Int. Cl. <sup>5</sup> :	B 01 D 53/36 A 62 D 3/00
Filing No.:	91201914.8
Filing Date:	July 22, 1991
Publication Date of the Application:	February 12, 1992; Patent Gazette 92/07
Priority	
Date:	August 4, 1990
Country:	Germany
No.:	4024804
Designated Contracting States:	AT BE DE FR GB IT NL

PROCESS FOR SEPARATING DUST AND ORGANIC COMPOUNDS WASTE GASES

Inventor:	Dr. Ekkehard Weber Amselweg 8 W-4300 Essen 17 (DE)
Applicant:	Metallgesellschaft Aktiengesellschaft Reuterweg 14 W-6000 Frankfurt am Main (DE)

A process for the separation of dust and organic compounds, in particular, dioxins, from oxygen-containing waste gases, in particular, from combustion waste gases, is described, in which the oxygen-containing waste gas at 150-600°C and with an inflow velocity of 0.5-10 cm/sec is conducted through at least one catalytically active filter element, which has a thickness of 2-40 mm and consists of a ceramic carrier material and catalytically active substances, wherein the carrier element is composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and an inorganic binder, and has a fibrous or granule structure, and wherein as catalytically active substances, oxides or salts of the elements with atomic numbers 23-30 and of tungsten and molybdenum, are used in a quantity of 0.2-25 wt%, relative to the ceramic carrier material.



The invention refers to a process for the separation of dust and organic compounds, in particular, dioxins from oxygen-containing waste gases, in particular, from combustion waste gases.

In garbage burning installations and power plants, waste gases are generated during the burning of wastes and solid and liquid fuels, which are contaminated by dust and by small quantities of organic compounds. The organic compounds are, in particular, highly condensed aromatic hydrocarbons and dioxins, which were discharged with the dust and with the waste gas from the combustion installations. The collective term "highly condensed aromatic hydrocarbons" is used to designate multinuclei aromatics, which can also have one or more OH groups. The collective term "dioxins" is used to designate polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and polyhalogenated dibenzofurans. Among the dioxins are, as a whole, 210 isomers, of which a few are extraordinarily toxic. The highly condensed aromatic hydrocarbons are also harmful to human health, since they are considered carcinogenic substances. As a result of the toxicity of the highly condensed aromatic hydrocarbons and the dioxins, it is necessary to remove these compounds from the waste gas. In many manufacturing processes, waste gases are also generated, which in addition to dust, also contain organic compounds such as formaldehyde, benzene, or phenol. Also these organic compounds have to be removed from the waste gases since they are environmental toxins and considerably impair human health. Both highly condensed aromatic hydrocarbons and also dioxins, as well as lower-molecular organic compounds, are present in gaseous or in sublimated form in waste gases, which, as a rule, have a temperature of 150-600°C, whereas the dust is suspended in the waste gas in the form of fine solid particles.

It is known that the dust can be separated from the waste gases by filtration and the organic compounds, by downstream combustion or by downstream adsorption, wherein the combustion can also be carried out in the presence of a catalyst. Since more or less oxygen is always contained in the waste gases, for the most part, no additional air or oxygen supply is needed for the combustion reaction. For the catalytic combustion processes, noble metal catalysts, above all, are used; preferably, they contain, as the active, catalytically operative substance, platinum, which is applied on a honeycomb carrier made of a ceramic material. Catalytic combustion of the organic compounds, contained in a very small amount in the waste gases, takes place approximately between 250 and 400°C. Noncatalytic combustion takes place, on the other hand, at 700-1000°C, which leads in particular, in small installations, to high additional expenditures for energy, combustion equipment, and energy recovery. Another disadvantage of noncatalytic combustion is to be found in the fact that organic pollutants are not completely oxidized to carbon dioxide and water if the temperature is not sufficiently high and the residence times of the gases in the combustion space are not sufficiently long. The maximum carbon monoxide production in such combustion processes is, for example, between 450 and 750°C. Catalytic combustion processes

have the disadvantage that the noble metal catalysts are inactivated by contamination and that there are long-lasting depositions on the catalysts due to dust or carbon black particles. Therefore, it is common nowadays to separate the dust before the catalytic combustion of the organic compounds contained in the waste gases, which is possible, in particular, through fabric filters.

The problem of the invention is to make available a process for the simultaneous separation of dust and of gaseous organic compounds from waste gases, which guarantees low residual dust contents in the purified gas, which also reliably separates the organic compounds in long-term operation, which works with a tolerable pressure loss, and whose process apparatuses have a long service life.

The problem that the invention is based on is solved in that the oxygen-containing waste gas is conducted through at least one catalytically active filter element at 150-600°C and at an inflow velocity of 0.5-10 cm/sec; the filter element has a thickness of 2-40 mm and consists of a ceramic carrier material and catalytically active substances wherein the carrier material is composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and an inorganic binder, and has a fibrous or granule structure and wherein as catalytically active substances; at least one oxide or at least one salt of the elements with atomic numbers 23-30 and of tungsten and molybdenum are used in a quantity of 0.2-25 wt%, relative to the ceramic carrier material.

Surprisingly, it has been shown that the waste gases purified in accordance with the process of the invention have a residual dust content of  $< 10 \text{ mg/Nm}^3$  and that organic compounds are present in the purified waste gas in such a low amount that they fall far short of the maximum values prescribed by legislators; in many cases, the organic compounds contained in the waste gas are no longer detectable after carrying out the process of the invention. It has been shown, above all, that by simultaneous dust removal and catalytic oxidation of the organic compounds, disturbances of the purification process are not caused, since neither poisoning of the catalyst nor impairment of the catalytic combustion process by the dust separated by the catalytically acting filter element were observed. Although a process for simultaneous dust removal and selective catalytic reduction of nitrous oxides, which are contained in gases, is known from DE-OS 3 634 360, in which the dust- and nitrous oxide-containing gas is mixed with the reducing agent and the mixture is conducted through at least one catalytically acting filter element at 150-600°C and at an inflow velocity of 0.5-5 cm/sec, which has a thickness of 2-20 mm and consists of a ceramic carrier material and catalytically active substances, and in which the ceramic carrier material is composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and/or  $\text{SiC}$  and an inorganic binder and has a fibrous or granule structure and in which as catalytically active substances, oxides and salts of the elements with atomic numbers 23-30 and of tungsten and molybdenum are used in a quantity of 0.4-25 wt%, relative to the ceramic carrier material, it was surprising to the person skilled in the art that the filter

element, which is in fact known, can also be used successfully for simultaneous dust removal and oxidative removal of organic compounds.

According to the invention, it is particularly advantageous, if the ceramic carrier material consists of 30-70 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15-50 wt%  $\text{SiO}_2$ , and 1-10 wt% inorganic binder. As inorganic binders, alkali metal silicates, alkaline earth metal silicates, alkali metal phosphates, or alkaline earth metal phosphates are used. A ceramic carrier material composed in such a manner has very good mechanical characteristics, which are responsible for the filter element possessing a high service life.

The filter element, in accordance with the invention, consists of felts or nonwovens, which were produced from fibers of the ceramic carrier material by compression and were doped with catalytically active substances, or from porous sinter bodies, which were produced from granules of the ceramic carrier material by sintering and were doped with catalytically active substances. The felts, nonwovens, and ceramic sinter bodies have pores, which are gas-permeable as a result of the fibrous or granule structure and which make possible the specific surface sizes and the necessary gas residence times required for high catalytic effectiveness. In contrast to the fabric, the felts and nonwovens are fibrous elements with long and very small gas conduction channels so that an intimate contact exists between the gaseous, organic compounds, oxygen, and the catalytically active centers. As a result of the high porosity of these materials, they can be used with comparatively small pressure losses and for the separation of dust and also for catalytic oxidation. The felts, nonwovens, and ceramic sinter bodies can be used, in comparison to fabric filters, at high temperatures up to  $700^\circ\text{C}$ , and they have a considerably improved dust removal performance, in comparison to fabric filters.

The process, in accordance with the invention, can be carried out with particular advantage if the filter element consisting of felts or nonwovens has the form of a tube, or a pocket, or a plate, or if the filter element consisting of porous sinter bodies has the form of a filter candle.

The doping of the ceramic carrier material with the catalytically active substances takes place in a known manner in that these substances are applied on the ceramic carrier material before, during, or after the production of the felts, nonwovens, or sinter bodies. This can take place, for example, by soaking the filter elements with salt solutions and by the subsequent heating of the filter elements doped with salts. The waste gas should contain 1-25 wt% oxygen so that the oxidation reaction takes place at a sufficiently high speed.

The process of the invention is explained, below and in more detail, with the aid of an embodiment example.

As a filter element, a hose filter was used, whose ceramic carrier material consists of fibers compressed to form a felt. The ceramic carrier material had the following composition: 46 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 45 wt%  $\text{SiO}_2$ , remainder of inorganic binder. The filter element contained 10 g  $\text{Fe}^{3+}$ , 20 g

$V^{5+}$ , and 10 g  $Cr^{3+}$ /kg ceramic carrier material, wherein the catalytically active substances were present in the form of their oxides. The felt of the filter element, which was used to carry out the process, had a thickness of 20 mm. The process was carried out at a temperature of 300 to 400°C and an inflow velocity of 7.5 cm/sec and produced a constant performance during an operating time of 1500 h. A very good dust removal was observed in the tube filter consisting of one felt and there were also no cloggings of the filter material with long-term operation. The catalytic effectiveness of the filter element remained complete during the long-term testing.

With an average particle size of the dust of ca. 5  $\mu m$  and a dust content of the waste gas of 10 g/Nm<sup>3</sup>, an average residual dust content of 1 mg/Nm<sup>3</sup> in the purified waste gas was attained in long-term operation. The organic compounds contained in the waste gas, formaldehyde and phenol, which were present in a quantity of 100 mg/Nm<sup>3</sup> each, could no longer be detected in the purified gas. The contaminated waste gas had an oxygen content of ca. 14%.

The process of the invention was also used for cleaning of waste gas from a garbage burning installation for 500 h. It was shown thereby that the dust content of the purified gas could be maintained at < 1 mg/Nm<sup>3</sup> and that the sum of the TCDD equivalents in the pure gas according to BGA always lay below 0.1 ng/Nm<sup>3</sup> during the operation time. The waste gas had an oxygen content of ca. 9%.

\*

\*

\*

European  
Patent Office

Application Number  
EP 91 20 1914

## EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. <sup>5</sup> )
A	US-A-4 053 557 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES) ---		B 01 D 53/36 A 62 D 3/00
A	DE-A-3 443 722 (K. MANGOLD et al.) ---		
A	DE-A-3 615 027 (D. RADKE et al.) ---		
A	DE-A-3 623 492 (H. HAGEMAIER) -----		
The present search report has been drawn up for all claims.			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. <sup>5</sup> )  B 01 D A 62 D
Place of search The Hague		Date of completion of the search August 20, 1991	Examiner K. Pyfferoen
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b> X: Particularly relevant if taken alone. Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category. A: Technological background. O: Non-written disclosure. P: Intermediate document. T: Theory or principle underlying the invention. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. D: Document cited in the application. L: Document cited for other reasons. &: Member of the same patent family, corresponding document.			